

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000186272 A**

(43) Date of publication of application: **04 . 07 . 00**

(51) Int. Cl

C09K 3/00
B09C 1/10
B09B 3/00
C12N 1/00
C12S 13/00

(21) Application number: **11083596**

(22) Date of filing: **26 . 03 . 99**

(30) Priority: **16 . 10 . 99 JP 10295754**

(71) Applicant: **TACHIBANA SANROU NKK CORP**

(72) Inventor: **TACHIBANA SANROU
SASAKI TETSUYA
SUZUKI KAZUYOSHI
MIYAZAWA KUNIO
KONDO TAKAAKI**

(54) **INJURIOUS COMPOUND DECOMPOSER,
METHOD OF TREATING POLLUTED MATERIAL
AND APPARATUS FOR TREATING POLLUTED
MATERIAL**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a decomposer for injurious compounds (e.g. dioxin), a method of treating polluted materials, and an apparatus for treating polluted materials.

SOLUTION: A decomposer for injurious compounds comprises a microorganism having decomposability of injurious compounds and an activation substance for the microorganism (e.g. a ligneous substance, a surface

active agent, veratric alcohol, a metallic ion or a nutrient material having pH adjustability). A method of treating polluted materials comprises treating materials polluted with injurious compounds in the presence of microorganisms having the decomposability for injurious compounds and an activating substance for the microorganisms. A treating apparatus comprises a reactor, a means to agitate materials polluted with injurious compounds in the reactor, a means to introduce air into the reactor, a temperature controlling means, a pH controlling means, and a water content controlling means.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-186272
(P2000-186272A)

(43)公開日 平成12年7月4日 (2000.7.4)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マークコード [*] (参考)
C 0 9 K 3/00		C 0 9 K 3/00	S 4 B 0 6 5
B 0 9 C 1/10		C 1 2 N 1/00	R 4 D 0 0 4
B 0 9 B 3/00	Z A B	C 1 2 S 13/00	
C 1 2 N 1/00		B 0 9 B 3/00	E
C 1 2 S 13/00			Z A B A

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全8頁)

(21)出願番号	特願平11-83596
(22)出願日	平成11年3月26日 (1999.3.26)
(31)優先権主張番号	特願平10-295754
(32)優先日	平成10年10月16日 (1998.10.16)
(33)優先権主張国	日本 (JP)

(71)出願人	598050904 橋 燐郎 愛媛県松山市椿味3-5-7 愛媛大学農 学部生物資源学科 森林資源利用化学研究 室内
(71)出願人	000004123 日本钢管株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号
(74)代理人	100090251 弁理士 森田 憲一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有害化合物分解剤、汚染材料の処理方法、及び汚染材料の処理装置

(57)【要約】

【課題】 有害化合物（例えば、ダイオキシン）の分解剤、汚染材料の処理方法、及び汚染材料の処理装置を提供する。

【解決手段】 有害化合物分解剤は、有害化合物分解能を有する微生物と、前記微生物の活性化物質（例えば、木質物質、界面活性剤、ベラトリルアルコール、金属イオン、又はpH調節能を有する栄養材料）とを含有する。汚染材料の処理方法は、有害化合物分解能を有する微生物と前記微生物の活性化物質との存在下で、有害化合物で汚染された材料を処理する。処理装置は、反応器と、反応器内の有害化合物汚染材料を攪拌する手段と、反応器内へ空気を導入する手段と、温度制御手段と、pH制御手段と、水分含有量制御手段とを有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有害化合物分解能を有する微生物と、前記微生物の活性化物質とを含有することを特徴とする有害化合物分解剤。

【請求項2】 有害化合物がダイオキシンである、請求項1に記載の有害化合物分解剤。

【請求項3】 活性化物質が木質物質である請求項1又は2に記載の有害化合物分解剤。

【請求項4】 活性化物質が、界面活性剤、ベラトリルアルコール、又は金属イオンである、請求項1又は2に記載の有害化合物分解剤。

【請求項5】 金属イオンが、鉄イオン、マグネシウムイオン、銅イオン、又は亜鉛イオンである請求項4に記載の有害化合物分解剤。

【請求項6】 活性化物質が、pH調節能を有する栄養材料である請求項1又は2に記載の有害化合物分解剤。

【請求項7】 有害化合物分解能を有する微生物と前記微生物の活性化物質との存在下で、有害化合物で汚染された材料を処理することを特徴とする、有害化合物汚染材料の処理方法。

【請求項8】 反応器と、反応器内の有害化合物汚染材料を攪拌する手段と、反応器内へ空気を導入する手段と、温度制御手段と、pH制御手段と、水分含有量制御手段とを有することを特徴とする、有害化合物汚染材料の処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有害化合物分解剤、汚染材料の処理方法、及び汚染材料の処理装置に関する。本発明によれば、有害化合物（特にダイオキシン）によって汚染された焼却灰や土壌等の中に存在する有害化合物（特にダイオキシン）を効果的に分解及び／又は減少させることができる。

【0002】

【従来の技術】 近年、廃棄物焼却施設において生成するダイオキシンが問題となっている。このダイオキシンは焼却残さである焼却主灰、そして排気と共に排出される焼却飛灰中に存在しており、特に焼却飛灰中のダイオキシン濃度が高い。この焼却飛灰に対して、焼却施設煙道においてバグフィルター等による適切な処理が行われていないと、環境中にダイオキシンが放出されることとなり、この問題は小型の焼却施設で特に顕著である。また、焼却施設内で回収され、最終処分場に埋立られた焼却主灰及び焼却飛灰についても、雨水等の浸出により灰中のダイオキシンが環境中へ放出される結果となる。こうして環境中に放出されたダイオキシンは、食物連鎖等により人体へ蓄積されることになるので、その発ガン性や癌変形性の影響が懸念されている。

【0003】 このようなダイオキシンの分解処理方法としては、完全燃焼法（溶融固化処理法）、熱分解処理法

（加熱脱塩素化処理法）、ペレット化焼成法、光分解法、各種化学分解法、及び超臨界水処理法等が報告されている。また、微生物を用いてダイオキシンを分解する技術も報告されており、例えばショードモナス（*Shedomonas*）属に属する菌を用いてジベンゾパラダイオキシンを分解させた例 [Klecka, G. M. 及び Gibson, D. T., Biochem. J., 180, 639-645 (1979)] や、白色腐朽菌（ファネロケーテ・クリソスボリウム：*Phanerochaete chrysosporium*）を用いて 2, 3, 7, 8-テトラクロロジベンゾパラダイオキシンを分解させた例 [Bumpus, J. A. ら, Science, 228, 1434-1436] 等がある。

【0004】 このうち白色腐朽菌は分解に関与する酵素の基質特異性が広く、またリグニンペルオキシダーゼやマンガンペルオキシダーゼといった分解に関与する酵素を菌体外へ分泌するため、水に難溶性である多くの環境汚染に関する有害化合物にも実施が可能である。また、白色腐朽菌は窒素濃度が低い環境でこれらの酵素を活発に分泌するため、培養の際に多くの窒素源を添加する必要もない [Barr, D. P. 及び Aust, S. D., Environ. Sci. Technol. 28 (2), 78A-87A (1994)]。

【0005】 このような微生物を用いたダイオキシンの分解技術は、前記の完全燃焼法などの従来技術のように高価な処理装置を必要とせず、汚染材料の量に応じた処理が可能で、費用や操作性の面において優れていると考えられるだけでなく、前記従来技術によると環境中に広範囲に放出されたダイオキシン等の有害化合物の処理は非常に困難であるのに対して、微生物を用いた処理技術を用いればそのような困難性を伴わずに実施可能であると考えられるので、近年注目が集まっている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来の微生物分解法は溶液中のダイオキシンへの実施が大部分であり、汚染焼却灰や汚染土壌等のような汚染材料中のダイオキシンを無害化することができなかった。また、汚染焼却灰や汚染土壌等のような汚染材料中のダイオキシンに対して微生物分解法を適用する場合の諸条件、及び微生物によるダイオキシンの分解効率を向上させる因子等については不明な点があったため、ダイオキシン分解剤、ダイオキシン分解方法及びダイオキシン分解装置等の報告は従来無かった。

【0007】 従って、本発明者は、汚染焼却灰や汚染土壌等のような汚染材料中の有害化合物を無害化するのに用いることのできる有害化合物分解剤、並びに有害化合物を無害化することによる汚染材料の処理方法及び汚染材料の処理装置について鋭意研究を行ったところ、以下の知見を得た。すなわち、本発明者らは、木粉などの基質上に白色腐朽菌等の微生物を担持させて汚染材料に添

加するか、あるいは前記基質に担持された前記微生物より菌体外に分泌された酵素群を含む溶液（例えば、培養液）を汚染材料に添加するか、あるいは木粉などの基質と共に白色腐朽菌等の微生物を汚染材料に添加すると、白色腐朽菌等の微生物を単独で用いるよりも有害化合物の分解活性を向上させることができ、上記課題を安価かつ簡便に解決することができることを見出した。白色腐朽菌等の微生物から菌体外に産出される酵素群によって、汚染焼却灰や汚染土壌等の汚染材料中に含まれるダイオキシンが酸化分解される。更に、本発明者らは、前記方法を用いれば、分解活性を向上させると共に、微生物が生育するのに十分な空間を確保することが可能となることも見出した。

【0008】また、特定の金属元素を強化した培地にて前記微生物を培養した培養液を汚染材料に添加するか、あるいはペラトリルアルコールや界面活性剤を添加して前記微生物を培養した培養液を汚染材料に添加することによっても白色腐朽菌等の微生物を単独で用いるよりも有害化合物の分解活性を同様に向上させることができ、上記課題を安価かつ簡便に解決することができることを見出した。

【0009】また、焼却灰は一般的に塩基性であり、焼却灰内部は微生物が生育するのに厳しい条件となる。本発明者らは、無害化すべき汚染材料が焼却灰である場合でも、pH緩衝能を有する土壌あるいはコンポスト（厨芥等をコンポスト化することにより得られる）等のpH調節材を処理の際に添加することにより、白色腐朽菌等の微生物にとって適切なpH条件及び生育に必要な栄養素を提供することが可能となり、微生物の生育環境という点において、より広範囲の汚染材料を処理することができることを見出した。

【0010】更に、本発明者らは、多量の汚染材料を扱う場合に、微生物にとって最適な生育条件の確保及び／又は維持が可能となり、前記基質に担持させた微生物や土壌（若しくはコンポスト）を添加することの有効性を最大限に引き出すことが可能となる新規な装置も見出した。

【0011】また、環境中に放出されたダイオキシンは、比較的広範囲に低濃度で存在しているため、前記の完全燃焼法などの従来技術の実施は困難である。本発明者は、このような場合においてもダイオキシンを比較的安価で簡便に、かつ効果的に分解することができる方法を見出した。本発明はこうした知見に基づくものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】従って、本発明は、有害化合物分解能を有する微生物と、前記微生物の活性化物質とを含有することを特徴とする有害化合物分解剤に関する。また、本発明は、有害化合物分解能を有する微生物と前記微生物の活性化物質との存在下で、有害化合物

で汚染された材料を処理することを特徴とする、有害化合物汚染材料の処理方法にも関する。更に、本発明は、反応器と、反応器内の有害化合物汚染材料を攪拌する手段と、反応器内へ空気を導入する手段と、温度制御手段と、pH制御手段と、水分含有量制御手段とを有することを特徴とする、有害化合物汚染材料の処理装置にも関する。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明において、「有害化合物」
10 とは、焼却灰や土壌中に含有されて環境汚染の原因となる化合物を意味し、例えば、ダイオキシン（すなわち、ポリクロロジベンゾーp-ダイオキシン及びポリクロロジベンゾフラン）やポリクロロビフェニル又はビフェニル等の環境ホルモンを挙げることができる。本明細書において、「ダイオキシン」とは、前記のとおり、2個のベンゼン環が2個の酸素を介して縮合した構造を有する3環式化合物であるポリクロロジベンゾーp-ダイオキシン（*polychlorodibenzop-dioxin*）、及び2個のベンゼン環が1個の酸素を介して縮合した構造を有する3環式化合物であるポリクロロジベンゾフランを意味する。

【0014】本発明において使用される微生物は、前記の有害化合物（特にダイオキシン）を分解（特に酸化分解）する能力を有する微生物であれば特に限定されず、例えば、有害化合物分解物質（特に酵素）の產生能を有する微生物、好ましくは有害化合物分解物質（特に酵素）を產生して菌体外に放出する微生物である。具体的には、木材を腐朽させる能力を持つ微生物（木材腐朽菌）、例えばファネロケーテ・クリソスボリウム（*Phanerochaete chrysosporium*：以下、PC菌と呼ぶ：IFO31249）、又は自然界よりスクリーニングして得られたV2菌〔橘ら、紙パルプ技協誌、50（12），122-131（1996）〕等を挙げることができる。また、ダイオキシンを酸化分解することができる酵素（例えば、リグニンペルオキシダーゼ、マンガンペルオキシダーゼ、又はラッカーゼ）を分泌する微生物を用いることができる。

【0015】本発明では前記微生物の活性化物質（すなわち、微生物活性化物質）を用いる。この微生物活性化物質は、前記有害化合物分解性微生物の成育を促進する物質であり、特に前記有害化合物分解性微生物の成育を促進して有害化合物分解物質（例えば酵素）の產生能を増進させることによって、有害化合物の分解活性を向上させる物質である。微生物活性化物質としては、例えば木質物質を用いることができる。木質物質としては、種々の形状の木材（例えば、木粉、又は木材チップ）、又は木質性廃棄物（例えば、糞、又は木くず等）、好ましくは木粉を用いることができる。これらの木質物質を添加することにより、有害化合物分解性微生物による分解活性を向上させると共に、被処理汚染材料中の有害化

合物分解性微生物生育空間が提供される。本発明においては、前記木質物質に前記有害化合物分解性微生物を担持した状態で一緒に用いるか、あるいは前記有害化合物分解性微生物と前記木質物質とを別個に用いることができる。

【0016】有害化合物分解性微生物を木質物質上に担持させる方法としては、例えば広居らの方法 [バイオマス変換計画報告書, No. 1, 23-41 (1986)] や、Yumらの方法 [Water. Environ. Res. 70 (2), 205-213 (1998)] のように、適切な培地中で、有害化合物分解性微生物（例えば、ダイオキシン分解能を有する微生物）を木粉や木材チップ等と共に培養し、前記有害化合物分解性微生物を前記木粉や木材チップ等の上へ担持させた後、前記木粉や木材チップ等を含む培養液の形で有害化合物分解剤として汚染焼却飛灰や汚染土壤中へ添加することができる。

【0017】また、微生物活性化物質として、他にも或る種の有機化合物や金属イオン（鉄イオン、マグネシウムイオン、銅イオン、又は亜鉛イオン等）等を用いることもできる。微生物活性化物質として用いることのできる前記有機化合物としては、例えば、ペラトリルアルコール又は界面活性剤を挙げることができる。前記界面活性剤としては、例えば、非イオン性界面活性剤、例えば、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルを挙げることができる。前記ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルとしては、トウイーン (Tween) 系界面活性剤として市販されているものを使用することができ、トウイーン80が好ましい。前記の特定の有機化合物又は金属イオンは、同様に前記微生物の由来の有害化合物分解物質（例えば酵素）の產生能を増進させ、有害化合物の分解活性を向上させる。本発明においては前記微生物の培養の際、培地中のこれら化合物を適切な濃度で維持することにより、有害化合物の分解活性を高めた培養液を調製し、これを分解剤として用いることができる。

【0018】あるいは、前述の培養の際に、pH調節能を有する栄養材料（後に詳述する）、例えば、適切なpH緩衝用土壤又はコンポストを添加して培養を行うことによって、pH緩衝能をもたせた培養液を本発明の有害化合物分解剤として用いることもできる。後述するように、前述の培養の際に、木質物質を加えずに、pH調節能を有する栄養材料のみを培地中に添加して培養を行い、緩衝能をもつ培養液の形で本発明による有害化合物分解剤を調製することもできる。

【0019】白色腐朽菌等のダイオキシン分解能を有する微生物は、酵素を菌体外へ分泌するため [Barr, D. P. 及びAust, S. D., Environ. Sci. Technol. 28 (2), 78A-87A (1994)]、培養液の液相部分にはリグニンペルオ

キシダーゼやマンガンペルオキシダーゼ等のダイオキシンの分解に関与する酵素群が豊富に含まれている。したがって、前記液相部分は、有害化合物分解剤を被処理汚染材料に施用した直後、すなわち前記有害化合物分解性微生物が被処理汚染材料の系全体に広く分散して増殖していない時期にダイオキシン等の有害化合物の分解を助長する役割を担う。また、この液相部分のみを有害化合物分解剤として用いることもできる。

【0020】また、本発明においては、例えばMorganらの方法 [Morgan, P. ら, Soil. Biol. Biochem., 25 (2), 279-287 (1993)] のように寒天培地上で有害化合物分解性微生物を培養し、有害化合物分解性微生物を担持した状態のままで寒天を適切な大きさに切り分け、この有害化合物分解性微生物担持寒天断片に、別途木質物質等の活性化物質を添加することもできる。

【0021】木粉や藁は、微生物による化学物質の分解を誘発する物質として知られている。例えば、白色腐朽菌の一種であるPC菌及びベカンデラ・アダスター (Bjekander adusta) によるスチレンの分解においては、トウヒの木粉を添加することにより分解活性が有意に向上したという報告がある [Braun-Luellemann, A. ら, Appl. Microbiol. Biotechnol., 47 (2), 150-155 (1997)]。また、PC菌による3, 4-ジクロロアニリンの分解においても、同様に藁や木材チップを添加することにより分解性が向上したという報告がある [Morgan, P. ら, Soil. Biol. Biochem., 25 (2), 279-287 (1993)]。

【0022】また、ペラトリルアルコールや界面活性剤であるTween80、そして鉄イオン、マグネシウムイオン、銅イオン、亜鉛イオン等は前記微生物が分泌する酵素であるリグニンペルオキシダーゼ等の產生能を優先的に増進させ、その活性を向上させることが知られている [Nakamura et al., J. Chemical Engineer. Jpn., 30 (1), 1-6 (1997), Haapala et al., Appl. Microbiol. Biotechnol., 40, 494-498 (1993)]。そして、リグニンペルオキシダーゼ等はダイオキシン類等の化合物の分解に深く関わっていることが示唆されている [橋ら、紙パルプ技協誌, 51 (11), 1759-1768 (1997)]。しかしながら、これらの文献からは、前記物質を添加することでダイオキシン類等の化合物の分解が促進されるかは不明である。

【0023】このように、木粉や藁などを添加することで、スチレンや3, 4-ジクロロアニリンなどの化合物に対する白色腐朽菌の分解性が向上し、そして或る種の物質を添加することで前記微生物のリグニンペルオキシ

ダーゼ活性が向上することが知られていた。これに対し、本発明者らは、白色腐朽菌等のようなダイオキシン分解能を有する微生物のダイオキシン分解活性を向上させる物質、すなわち微生物活性化物質である木質物質に前記白色腐朽菌等を担持させて調製した本発明による有害化合物分解剤を用いるか、前記木質物質に担持された有害化合物分解性微生物から菌体外に分泌された酵素群を含む液相部分等を、前記木質物質に担持された有害化合物分解性微生物と共に含む有害化合物分解剤を用いるか、あるいは前記活性化物質を添加することで有害化合物の分解活性を高めた分解剤を用いるか、あるいは前記有害化合物分解性微生物と共に前記微生物活性化物質とを別個に添加することにより、従来は応用例の少なかつた固体物中、すなわち汚染焼却灰や汚染土壤中の有害化合物についても、有害化合物分解性微生物単独で用いるよりも分解性を確実に向上させることができることを見出したのである。

【0024】また、前記のように、焼却灰等からの浸出液は一般的にそのpHが高くなり、有害化合物分解性微生物の生育に適さない環境となる場合が多い。このような焼却灰を処理する場合は、被処理焼却灰に水だけでなく、pH調節能を有する栄養材料（例えば、pH調節能を有する土壤又はコンポスト）を適量加えて混合し、被処理材料系を有害化合物分解性微生物の生育に適したpH状態とする。前記pH調節栄養材料としては、緩衝用土壤や、厨芥のコンポスト化により得られたコンポスト等を挙げることができ、それらは、単独で、又は組み合わせて用いることができる。一般的に、土壤は、腐植中に多量のカルボキシル基やフェノール基を有し、また粘土鉱物の破壊原子価等のpH依存性陰荷電（弱酸基）を有するため、pHの変化を抑制する作用、すなわち緩衝能を示す【高井康夫、三好洋著、「土壤通論」、朝倉書店（1977）】。

【0025】また、コンポストは前記土壤中の腐植と同類であり、多量のカルボキシル基やフェノール基を有するため、同様に緩衝能を示す。このようなことから、土壤あるいはコンポストを反応系に添加することにより、有害化合物分解性微生物の生育環境を適切なpH条件に保つことができる。具体的には反応器内の処理対象となっている被処理汚染材料のpHを5～10に維持しながら処理を行う。また、緩衝用土壤を添加することは、有害化合物分解性微生物が生育する際に必要な栄養素を供給する作用も有する。

【0026】本発明に用いることのできる緩衝用土壤としては、共に混合される焼却灰等が高アルカリ性である場合が多いことから、有害化合物分解性微生物が生育するpH条件（弱アルカリ性以上）に引き戻す作用を有する土壤を用い、具体的には、天然の状態で酸性を示す火山灰土壤等が好ましいが、適切な緩衝能を示せばこれに限定されるものではなく、天然の状態で中性やアルカリ

性を示す土壤でもよく、また自然状態で存在しているか、あるいは自然状態で存在している土壤を人工的に薬剤等で修飾したものであってもよく、その存在状態で限定されるものでない。また、本発明に用いることのできるコンポストについても、その原料が厨芥、尿尿汚泥、下水汚泥、蓄糞等の単独、あるいはこれらの混合物であってもよく、適切な緩衝能を示せば原料の組成やコンポストの組成によって限定されるものではない。

【0027】本発明方法を実施する際、すなわち本発明による有害化合物分解剤を被処理汚染材料に添加するか、あるいは前記有害化合物分解性微生物と前記微生物活性化物質とをそれぞれ別個に被処理汚染材料に添加する際には、被処理材料の環境を、使用する有害化合物分解性微生物の生育条件、好ましくは至適生育条件とする。すなわち、処理対象となる焼却灰等の汚染材料へは適量の水を添加し、処理系を有害化合物分解性微生物の生育に適した水分状態とする。具体的には、水分含有率は、処理系全体に対して25～70重量%、好ましくは45～60重量%である。また、処理系へは、通気を適宜行い、有害化合物分解性微生物の生育に必要な酸素を供給する。具体的には、酸素濃度を、処理系全体に対して15～21モル%、好ましくは18～20モル%に維持しながら処理を行う。なお、酸素濃度は、例えば、排気ガス中の酸素濃度を濃度計でモニターして調節することができる。培養処理する際の処理系内の温度は、10℃～40℃にできるが、これに限定されるものではなく、通常、おおよそ室温（すなわち25℃前後）にする。

【0028】本発明方法は、任意の反応容器を用いて実施することができる。例えば、焼却灰等のように被処理汚染材料が少量の場合には、被処理焼却灰等を蓋付のプラスチックケース等で処理することができる。また、比較的大規模な焼却施設において生成する大量の焼却灰等のように、多量の被処理汚染材料を処理する場合には、コンポスト製造システムの発酵槽、あるいはそれを改良した処理槽等を用いることができる。なお、有害化合物（特にダイオキシン）で比較的広範囲の土壤が汚染されている場合には、その汚染土壤の表面又は表面部分に直接、本発明による有害化合物分解剤を適用（例えば、散布）するか、あるいは有害化合物分解性微生物と前記微生物活性化物質とをそれぞれ別々に適用（例えば、散布）し、有害化合物を分解させることができる。

【0029】本発明者は、前記の本発明方法を実施するのに適した装置を見出した。すなわち、有害化合物汚染材料の処理装置は、反応器と、反応器内の有害化合物汚染材料を攪拌する手段と、反応器内へ空気を導入する手段と、温度制御手段と、pH制御手段と、水分含有量制御手段とを有する。反応器は、被処理汚染材料を格納することができるかぎり、任意の形状であることができる。開放系でも、密封系でもよいが、内部を密閉するこ

とができる蓋を有すると温度や水分量などを一定に維持するのが容易になるので、好ましい。反応器内の被処理汚染材料を攪拌する手段は、反応器内の被処理汚染材料を攪拌することのできる任意の手段、例えば、任意の動力（例えば、電気モーター、火燃機関、又は手動）によって回転可能な攪拌羽などであることができる。反応器内へ空気を導入する手段は、密閉空間内に空気を導入する用途で用いられる通常の装置、例えばブロワーであることができる。温度制御手段は、反応器内の被処理汚染材料を加温（又は冷却）する手段であり、例えば電気的加温装置を挙げることができる。温度制御手段は、被処理汚染材料の温度を監視する測温手段と組合せて用いる。pH制御手段は、被処理汚染材料のpHを監視するpH測定手段と組合せて用い、必要な場合にpH調節材を供給する。水分含有量制御手段は、被処理汚染材料の水分含有量を監視する水分含有量測定手段と組合せて用い、必要な場合に水を供給する。

【0030】本発明装置の好ましい態様では、反応器は密閉型で、被処理材料の挿入口（及び挿入口蓋部）と処理済材料の取出口（及び取出口蓋部）とが水平方向に配置された横型である。また、焼却飛灰等の被処理汚染材料と有害化合物分解剤等とを混合する際、あるいは水分量調整のために水が加えられる場合等に、被処理系の状態を均一にするために攪拌するための攪拌羽を有する回転軸が反応器内部の全体を横断して水平に配置されており、モーターにより動力が供給される。そして、ブロワーより送られる空気が、反応器下部に設けた1又は複数の通気口を通して系内へ供給され、有害化合物分解性微生物の生育に必要な酸素濃度が維持される。系内への通気は1日に一回程度行われ、この際に攪拌羽を適当な速度で回転させ、酸素が被処理汚染材料系に均一に行き渡るようにする。また、反応器周囲には電気を供給することにより加温を行う加温手段（例えば、ヒーター）が設置されており、冬季等のように低温により有害化合物分解性微生物の活動が低下する際には適宜、反応器内の加温が行われる。そして、水分含有率が適当である範囲を下回った場合に水を供給する手段、及びpHが適当である範囲を外れた場合に、これを元に戻すために土壌あるいはコンポストを追加するか、又は中和剤を添加する手段、そしてこれらの成育条件を監視する手段も備えている。

【0031】なお、本明細書において「焼却灰」は、焼却飛灰や焼却主灰等を含み、焼却施設（例えば、小型焼却炉、焼却用に土壌に掘った穴、又は廃棄物焼却施設等）で発生した灰、及び前記の焼却施設において発生して最終処分場へ運ばれた灰等を指す。

【0032】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

【実施例1】（1）有害化合物分解剤の調製

KirkらのBasil溶液〔Arch. Microbiol., 117, 277 (1978)〕に20 mM酒石酸アンモニウムを加えた後に、pHを4.5に調整した培地を、培養用の液体培地とした。前記液体培地をオートクレーブで滅菌した後に、300 ml三角フラスコへ前記液体培地100 mlを分注し、分注した培地中にブナ木粉50 gを添加し、麦芽一寒天培地上にて培養しておいたV2菌株〔橋ら、紙パルプ技協誌, 50(12), 122-131 (1996)〕を接種した後、25℃で7日間静置培養した。なお、この静置培養の間、一日一回の割合で反応液中に酸素を吹き込んだ。こうして得られた木粉含有液体培養液を、有害化合物分解剤（A）と称する。また、前記ブナ木粉の代わりに、Tween 80 (0.5%)、ベラトリルアルコール (1 mM)、硫酸鉄 (5 mM)、硫酸マグネシウム (5 mM)、硫酸銅 (5 mM)、又は硫酸亜鉛 (5 mM)をそれぞれ別途に培地中に添加し、同様に培養して得られた各液体培養液を、順に、有害化合物分解剤（B）、有害化合物分解剤（C）、有害化合物分解剤（D）、有害化合物分解剤（E）、有害化合物分解剤（F）、及び有害化合物分解剤（G）とする。これら有害化合物分解剤（A）～（G）をそれぞれダイオキシン分解処理に供した。

【0033】（2）焼却飛灰中の2,7-ジベンゾーパラ-ダイオキシンの分解
廃棄物焼却施設における焼却飛灰100 gと火山灰表層土壌〔鹿児島県の火山灰土壌の表層部分（0～15 cm）から採取〕100 g（乾燥重量）とをプラスチック製蓋付容器に入れて混合し、さらに1% Tween 80を含む2,7-ジベンゾーパラ-ダイオキシン（以下、2,7-DCDDと表記する）のN, N-ジメチルホルムアミド／水の混合溶液（濃度1 ppm）30 mlを加えて混合した。なお、この実験に用いた前記2,7-DCDDは文献〔橋ら、紙パルプ技協誌, 50(12), 122-131 (1996)〕に開示されている方法によって合成した。この混合物に、全体が含水率70%となるように蒸留水を添加した後、前記の実施例1（1）で調製した有害化合物分解剤（A）40 ml（ブナ木粉20 g含有）を添加して攪拌し、25℃で30日間培養処理を行った。

【0034】（3）対照試験及び参考実験

対照実験においては、前記の実施例1（2）の操作で前記の実施例1（1）で調製した有害化合物分解剤（A）を用いる代わりに、市販のプラスチック製シャーレ（直径10 cm）にて麦芽一寒天培地で培養したV2菌株を、その寒天培地に担持された状態のままで5 mm角程度に切り刻んで調製した菌体を用い、それ以外は前記の実施例1（2）の操作を繰り返した。さらに、参考実験として、前記の実施例1（2）の操作において火山灰表

層土壤を混合せずに、前記の実施例1(1)で調製した分解剤(A)によって焼却飛灰を処理する実験も行った。

【0035】(4) 評価

培養処理中の被処理材料から、定期的にサンプルを取り出し、そのサンプルから2,7-DCDD及び代謝物をトルエンにてソックスレー抽出し、抽出液をアルミナカ*

《表1》

2,7-DCDD残存率(%)

処理日数	飛灰+土壤+分解剤	本発明		対照試験		参考試験	
		飛灰+土壤+菌のみ	飛灰+分解剤	飛灰+土壤+菌のみ	飛灰+分解剤	飛灰+土壤+菌のみ	飛灰+分解剤
0	100			100		100	
15	48			82		97	
30	39			61		96	

【0037】表1から明らかなように、培養処理30日において、本発明による分解剤を用いずに菌のみを添加した系(対照試験)の2,7-DCDD残存率が61%であり、また土壤を混合しなかった系(参考試験)の2,7-DCDD残存率が96%とあまり分解が進行していないにも関わらず、本発明による有害化合物分解剤(A)を加えた系においては2,7-DCDD残存率が39%となり、分解がよく進行していることが分かる。従って、2,7-DCDDの微生物分解においては、本発明による有害化合物分解剤を添加した方が、微生物単独で用いる場合よりも効果的である。また、焼却飛灰への土壤の混合は、有害化合物分解性微生物の生育環境改善に有効であり、分解微生物の生育を助長することが示された。

【0038】

【実施例2】(1) 土壤中の2,7-ジベンゾーパラ-ダイオキシンの分解
愛媛大学演習林より採取した天然の土壤(含水率70%)4kgをプラスチック製蓋付容器(寸法:40×30×15cm)に入れ、Tween 80(1%)を含む*

《表2》

2,7-DCDD残存率(%)

処理日数	本発明の分解剤							対照試験 菌のみ
	A	B	C	D	E	F	G	
0	100	100	100	100	100	100	100	100
15	51	65	53	62	70	71	68	74
30	35	48	38	50	52	49	53	57

【0041】表2から分かるように、本発明による有害化合物分解剤(A)を加えた系では、培養15日目において2,7-DCDD残存率が51%まで減少し、最終的に培養30日目においては2,7-DCDD残存率が35%まで減少したのに対し、菌のみを添加した対照試験においては培養15日目において2,7-DCDD残存率が74%、培養30日目においても2,7-DCDD残存率が57%までしか減少していない。同様に分解剤(B)～(G)においても、対照試験よりも2,7

*ラムでクリーンアップした後、代謝物をN, O-ビス-トリメチルシリルアミドにてトリメチルシリル化してから、ガスクロマトグラフィーにて分析を行った。表1に初期濃度を100%とした場合のサンプル中の2,7-DCDDの残存率(%)の経時変化(日数)を示す。

【0036】

※2,7-DCDDのDMF/水-溶液(濃度1ppm)300mlを前記土壤の表面に均一に散布した。こうして調製した汚染土壤の表面へ、実施例1(1)で調製した有害化合物分解剤(A)～(G)200mlをそれぞれ別個に添加し、前記土壤の表面部と軽く混合した後、

20 25℃で30日間培養処理を行った。

【0039】(2) 対照試験

対照実験においては、前記の実施例2(1)の操作で前記の実施例1(1)で調製した各有害化合物分解剤を用いる代わりに、市販のプラスチック製シャーレ(直径10cm)にて麦芽-寒天培地で培養したV2菌株を、その寒天培地に担持された状態のままで5mm角程度に切り刻んで調製した菌体を用い、それ以外は前記の実施例2(1)の操作を繰り返した。

(3) 評価

30 土壤中の2,7-DCDDの分析は、実施例1(4)と同様の方法で行った。表2に初期濃度を100%とした場合の土壤中の2,7-DCDDの残存率(%)の経時変化(日数)を示す。

【0040】

2,7-DCDD残存率が減少している。従って、汚染土壤中の2,7-DCDDの分解についても、本発明の有害化合物分解剤を用いる方が、有害化合物分解性微生物単独で分解を行うよりも効果的であることが示された。

【0042】

【実施例3】(1) 有害化合物汚染材料の処理装置
この実施例3では以下の処理装置を製造して用いた。反応器は密閉横型で、攪拌羽を有する回転軸が反応器内に水平に配置されており、この回転軸にはモーターにより

動力が供給される。反応器下部に通気口を有し、プロワーにより空気が送られる。反応器周囲にヒーターを有し、水分含有量測定部及びそれと連動する水分供給部、pH測定部及びそれと連動するpH調整材供給部を有する。

【0043】(2) 焼却飛灰中の2,7-ジベンゾーパラーダイオキシンの分解

廃棄物処理施設における焼却飛灰5kgと、火山灰表層土壌〔鹿児島県の火山灰土壌の表層部分(0~15cm)から採取〕5kg(乾燥重量)と、Tween 80(1%)を含む2,7-DCDDのN,N-ジメチルホルムアミド/水の混合溶液(濃度1ppm)1.5リットルとを、前記実施例3(1)で製造した処理装置の反応器内に入れ、混合した。その後、この被処理材料系の全体の含水率が70%となるように蒸留水を添加した後、実施例1(1)の方法で調製した有害化合物分解剤(A)2リットル(ブナ木粉1kg含有)を添加して攪拌し、30日間培養処理を行った。反応器内の温度を25℃とし、一日一回の割合で通気を行い、反応器内の処理系のpHが6.0前後を維持するような条件で運転を行った。処理系中の2,7-DCDDの分析は、実施例1(4)と同様の方法で行った。表3に初期濃度を100%とした場合の混合物中の2,7-DCDDの残存率の経時変化を示す。

【0044】

《表3》

処理日数	2,7-DCDDの残存率(%)
0	100
15	58
30	31

【0045】表3から分かるように、培養処理日数が15日で2,7-DCDD残存率が58%に減少し、30日で2,7-DCDD残存率が31%まで減少し、首尾よく有害化合物分解性微生物による分解が進んだ。した*

フロントページの続き

(72)発明者 橋 燐郎

愛媛県松山市樽味3-5-7 愛媛大学農学部生物資源学科 森林資源利用化学研究室内

(72)発明者 佐々木 哲也

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内

(72)発明者 鈴木 一好

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内

*がって、本発明装置を用いれば、有害化合物分解性微生物にとって好ましい生育環境を維持しながら焼却飛灰中のダイオキシンの分解処理を行うことができる事が示された。

【0046】

【発明の効果】以上のように、有害化合物分解性微生物と微生物活性化物質とを含有する本発明の有害化合物分解剤を用いると、焼却飛灰等の中のダイオキシンの分解を、完全燃焼法などの従来技術のように高価な処理装置を必要とせず、容易かつ安価に行うことができ、しかもも有害化合物分解性微生物を単独で用いる場合よりも効果的に有害化合物を低減させることができる。また、焼却灰が存在するためにpHが高く、有害化合物分解性微生物が生育するのに厳しい環境条件の場合でも、pH調節能を有する栄養材料(例えは、土壌又はコンポスト)を、木質物質と同時に若しくは別途用いることにより、有害化合物分解性微生物にとって適切な生育条件下での処理が可能となり、容易かつ安価、かつ効果的に有害化合物を分解及び/又は低減させることができる。

【0047】また、本発明装置を用いて処理を行うことにより、多量の汚染材料を扱う場合でも、有害化合物分解性微生物にとって最適な生育条件の確保及び/又は維持が可能となり、前記有害化合物分解剤や土壌あるいはコンポストを添加することの有効性を最大限に引き出すことが可能となる。そして、有害化合物により汚染された土壌等、比較的低濃度で広い範囲に有害化合物が分布している場合においても、本発明の有害化合物分解剤、あるいは白色腐朽菌等の有害化合物分解性微生物と共に木質物質を別個に添加する方法を用いることで、有害化合物分解性微生物による有害化合物の無害化を効果的に行うことが可能となる。

※(72)発明者 宮澤 邦夫

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内

(72)発明者 近藤 隆明

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内

Fターム(参考) 4B065 BB06 BB09 BB26 BB34 BB38

BC42 CA56

4D004 AA36 AA41 AB07 CA18 CC05

CC08 CC11 CC15 CC20 DA02

DA03 DA06 DA09 DA20